

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-268573

(43)Date of publication of application : 09.10.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/09  
G03G 9/087

(21)Application number : 09-087349

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1997

(72)Inventor : MORIYA YUICHI  
SUWA YOSHIHITO**(54) COLOR TONER AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a color toner from a pigment master batch with good production efficiency of the pigment master batch and to obtain a stable toner which does not cause changes in the mol.wt. distribution and offset property among the production lots.

**SOLUTION:** This toner is produced by preliminarily dispersing a coloring agent to prepare a coloring agent master batch, melting and kneading the coloring agent master batch with a main resin, pulverizing and classifying the kneaded material. The main resin is prepared to have at least a low mol.wt. component having  $<1 \times 10^5$  mol.wt. and a high mol.wt. component having  $\geq 1 \times 10^5$  mol.wt. The resin used for the coloring agent master batch substantially consists of only the low mol.wt. component of the main resin.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 12.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3749343

[Date of registration] 09.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-268573

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/09  
9/087

G 0 3 G 9/08

3 6 1

3 3 1

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-87349

(22) 出願日

平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 守屋 祐一

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

(72) 発明者 諏訪 義仁

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

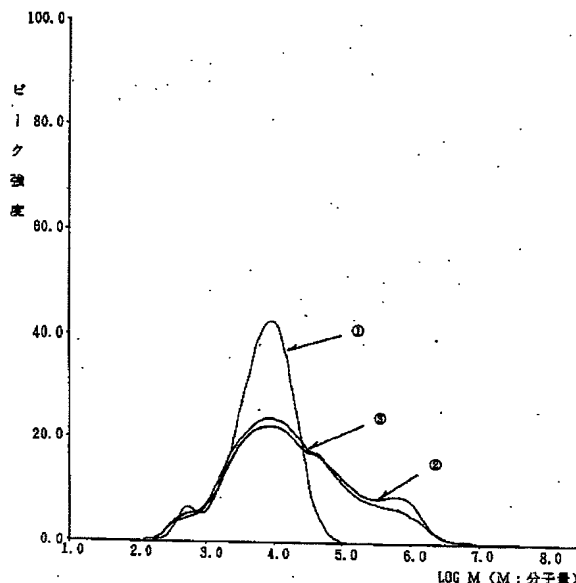
(74) 代理人 弁理士 竹内 守

(54) 【発明の名称】 カラートナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料マスターバッチを使用したカラートナーを製造する場合に、顔料マスターバッチの生産効率が良好で、分子量分布ひいてはオフセット性に製造差を生じない安定したトナーを得ること。

【解決手段】 予め着色剤が分散された着色剤マスターバッチ及び主樹脂を熔融混練、粉碎分級して得られるカラートナーにおいて、主樹脂は少なくとも分子量100,000未満の低分子量成分及び分子量100,000以上の高分子量成分を有しており、着色剤マスターバッチ用樹脂は実質的に主樹脂の低分子量成分のみからなっていることを特徴とするカラートナー及びその製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め樹脂中に着色剤が分散された着色剤マスターバッチ及び主樹脂を溶融混練した後、粉碎分級して得られるカラートナーにおいて、主樹脂は少なくとも分子量100,000未満の低分子量成分及び分子量100,000以上の高分子量成分を有しており、着色剤マスターバッチ用樹脂は実質的に主樹脂の低分子量成分のみから成っていることを特徴とするカラートナー。

【請求項2】 着色剤マスターバッチ用樹脂及び主樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のカラートナー。

【請求項3】 着色剤マスターバッチ用樹脂のMwが6,000~20,000であり、Mnが2,000~6,000であって、Mw/Mnが2~4であることを特徴とする請求項2に記載のカラートナー。

【請求項4】 トナー化後の分子量分布において、分子量100,000未満の専有面積SLと分子量100,000以上の専有面積SHの比SL/SHが3~7であることを特徴とする請求項3に記載のカラートナー。

【請求項5】 少なくとも3官能以上の架橋成分を除いたモノマー組成が、着色剤マスターバッチ用樹脂と主樹脂で同一であることを特徴とする請求項4に記載のカラートナー。

【請求項6】 カラートナーを記録媒体に定着させる定着手段が熱ロールによるものであって、該定着手段には非オフセット性を付与するシリコンオイルを補充するためのタンクを有していないことを特徴とする請求項4に記載のカラートナー。

【請求項7】 予め樹脂中に着色剤が分散された着色剤マスターバッチ及び主樹脂を溶融混練した後、粉碎分級するカラートナー製造方法において、主樹脂は少なくとも分子量100,000未満の低分子量成分及び分子量100,000以上の高分子量成分を有しており、着色剤マスターバッチ用樹脂は実質的に主樹脂の低分子量成分のみから成っていることを特徴とするカラートナー製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラートナー特にシアン、マゼンタ、イエローの3色によってフルカラー画像を得ることのできるフルカラートナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 カラートナーでは特に発色性が重視される。この発色性はカラー顔料の種類にもよるが、トナー中の顔料分散状態に大きく影響される。すなわち、顔料が良好に分散したトナーの画像は発色性が良好で明るい色調になるのに対し、顔料の分散が不良のトナーでの画像は発色性が不良となり暗めの色調となってしまう。また、カラー顔料自体も摩擦帯電性を有していることから、顔料分散が不良のトナーでは個々のトナーの帯電性

が不均一になってしまい、地カブリなどの画像不良が発生しやすくなる。

【0003】 これら顔料の分散不良を防止するために、予め顔料を樹脂に分散させたマスターバッチを製造し、その後に主樹脂及び各種添加剤と混合して溶融混練、粉碎分級を行ってトナー化する方法が利用されている。この方法では、マスターバッチ製造時に顔料表面と樹脂との親和性が増大するために、後の溶融混練行程で顔料が良好に分散できるようになることが確認されている。

【0004】 マスターバッチ作成方法としては、樹脂と顔料を混合し、加圧ニーダ、パンバリミキサ、2本ロール混練機、3本ロール混練機などの機械式混練機で一定時間以上混練するのが一般的であり、場合によっては金属石鹸などの分散性向上剤を添加することもある。また、顔料製造直後のウェットケーキと樹脂を混合し、熱混練しながら水分を蒸発させるフラッシング法も採用されている。

【0005】 このようなマスターバッチ法によるトナー製造はカラートナーの場合ごく一般的に行われており、特に近年利用度が増してきたフルカラー複写機及びフルカラープリンタなどに使用されるフルカラートナーでは例外なくこのマスターバッチ法が使用されている。

【0006】 これらフルカラートナーでは、OHPシートをコピー（あるいはプリント）する場合の透明性を重要視しているため、シャープメルトタイプの樹脂が使用されている。シャープメルトタイプの樹脂は一般的に分子量分布が狭く、高分子量体が少ない（あるいは殆どない）ように設計されているのが一般的である。このようなシャープメルトタイプの樹脂を使用してマスターバッチを作成する際、樹脂と顔料を混合し、前記の方法でマスターバッチ化した場合にも樹脂の分子量に大きな変化は生じないため、トナー用の主樹脂と同一の樹脂をマスターバッチ用に使用しても問題は生じなかった。

【0007】 しかし消費者ニーズの増加に伴い、前述のシャープメルトタイプ樹脂を使用したフルカラートナーでは画像に光沢が出過ぎて不自然だとし、画像の光沢のないノングロスタイプのフルカラートナーを採用する例も見られるようになってきた。このようなノングロスタイプのフルカラートナーでは、分子量分布を広く設計するため、シャープメルトタイプのトナーでは不可能であったオイルレス定着（定着ローラに定着オフセット防止のためのオイルを供給する必要がない）が可能になるというメリットも生じることとなった。

【0008】 もっとも、このようなノングロスタイプのフルカラートナーであっても発色性確保のためには着色剤マスターバッチを使用せざるを得ない。しかし分子量分布の広い（高分子量部を含有した）樹脂は溶融粘度が高いため、顔料を良好に分散させるためには高シェアの状態で長時間混練する必要がある。これでは着色剤マスターバッチの生産効率が低下するだけでなく、マスター

バッチ作成時のシェアストレスによって樹脂の高分子量部分が選択的に切断され、高分子量部分がかなり少ない着色剤マスターバッチしか得られなくなることになる。しかも、この高分子量部の切断は往々にしてマスターバッチ製造毎に異なる挙動を見せるため、最終マスターバッチとして安定した分子量分布のものを得るのは難しい。そのため、トナー製造毎に分子量分布に差が生じ易くなり、特に非オフセット性について安定したトナーを製造するのが困難なのが現状である。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は着色剤マスターバッチを使用したカラートナーを製造する場合に、着色剤マスターバッチの生産効率が良好で、分子量分布については非オフセット性に製造差を生じないような安定したトナーを得ることを目的としている。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、予め樹脂中に着色剤が分散された着色剤マスターバッチ及び主樹脂を溶融混練した後、粉碎分級して得られるカラートナーにおいて、主樹脂は少なくとも分子量100,000未満の低分子量成分及び分子量100,000以上の高分子量成分を有しており、着色剤マスターバッチ用樹脂は実質的に主樹脂の低分子量成分のみから成っていることを特徴とするカラートナー及びその製造方法である。

【0011】なお、ここでいう分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCという）によって測定されるクロマトグラムにて確認される分子量をいうものである。また、GPCの測定は次の条件で測定された値である。すなわち、温度25℃において溶媒（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、濃度0.4g/dlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として8mg注入し測定する。また、試料の分子量測定にあたっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。また、本測定にあたり、測定の信頼性は上述の測定条件で行なったNBS706ポリスチレン標準試料（ $M_w = 28.8 \times 10^4$ 、 $M_n = 13.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.11$ ）の $M_w/M_n$ が、 $2.11 \pm 0.10$ となることにより確認し得る。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、主樹脂及び着色剤マスターバッチ用樹脂としては、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂、エポキシ樹脂等が用いられる。中でもポリエステル系樹脂は好適に使用される。ここに使用されるポリエステル樹脂としては、ジオール成分として、ポリオキシプロピレン2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニール)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,

3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニール)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-ビス(4-ヒドロキシフェニール)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニール)プロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられる。また、3価以上の多価アルコールの例としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0013】また、酸成分としてはフマル酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、グッタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、アルケニル琥珀酸、三価以上の酸成分の例としては、例えば、トリメリット酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸およびこれらの無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の二量体、その他の二価の酸等が挙げられる。

【0014】着色剤マスターバッチ用樹脂として、実質的に主樹脂の低分子量成分のみからなる樹脂を使用する。ここでいう低分子量成分とはGPCにおける分子量が100,000未満より具体的には50,000以下の部分をいう。このような低分子量成分のみの樹脂は、実質的に前述のシャープメルトタイプの樹脂に近い場合、どのようなマスターバッチ製造法を用いても分子鎖の切断は少なくともすみ、マスターバッチ後の分子量分布のばらつきも生じにくい。着色剤マスターバッチ用樹脂の分子量は、分子鎖が切断されにくい程度の低分子量であればよく、具体的には $M_w$ が6,000~30,000、 $M_n$ が2,000~10,000程度の単分散に近い樹脂が好適に使用される。

【0015】本発明の着色剤マスターバッチ用低分子量樹脂は、少なくとも3官能以上の架橋成分を除いたモノ

マー組成が、主樹脂で同一であることが望ましい。異なるモノマー組成の樹脂を使用した場合には、トナー化時の熔融混練でマスターバッチと主樹脂が分子レベルで十分に混合されないことがあり、このような場合にはマスターバッチ用低分子量樹脂が定着オフセット性に悪影響（具体的には高温オフセットが生じやすくなる）を及ぼす可能性があるためである。

【0016】また、本発明では着色剤マスターバッチ用樹脂として低分子量樹脂を使用するため、トナー化後の分子量分布が定着特性などの特性を満足するよう主樹脂の分子量分布を設計する必要がある。具体的にはトナー化後の分子量分布において、分子量100,000未満の専有面積SLと分子量100,000以上の専有面積SHの比SL/SHが3~7となるよう、主樹脂及びマスターバッチ用樹脂の分子量分布を予め調整しておくことが望ましい。この場合の専有面積SLと専有面積SHは、GPCのクロマトグラムを例えば日本アビオニクス社製の画像解析装置EXCELI I Iを使用することにより求めることができる。なお、SL/SH比が3未満ではトナー定着後の定着強度が不足になりやすく、7を超えると高温オフセット性が悪化しやすいので好ましくない。

【0017】本発明のカラートナーに使用される着色剤（カラー顔料）としては、公知のものが使用される。例えば、アニリンブルー、カルコオイルブルー、フタロシアニリンブルー、ウルトラマリリンブルー、紺青、コバルトブルー、フタロシアニリンブルー、ファストスカイブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、キナクリドン、クロムイエロー、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、マラカイトグリーンオキサレート、ローズベンガル、デュボンオイルレッド、パーマネントレッド4R、レーキレッド、ウオッチングレッドカルシウム塩、プリリアントカーミン3B、ファーストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、キナクリド

#### マスターバッチAの製造

##### ポリエステル樹脂①

Mn: 3,100, Mw: 9,900

分子量分布は図1参照

酸成分 : テレフタル酸、イソフタル酸

アルコール成分 : エチレングリコール、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物

##### マゼンタ顔料

(ヘキスト社製 商品名: Toner Magenta E02)

70.0重量%

30.0重量%

【0025】上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、加圧ニーダーで20分間熔融混練した後、ハンマクラッシャーで粉碎して着色剤マスターバ

ッチAの粗粉碎品を得た。

【0018】これらは単独または混合して使用できるが、通常着色剤は結着樹脂100重量部に対して1~20重量部程度含有される。1重量部未満では着色効果が薄く、100重量部を超えて多いと高価な着色剤が無駄になる。

【0019】本発明のトナーには添加剤として帯電制御剤、定着オフセット防止用助剤、流動化剤などを添加してもよい。

【0020】本発明のトナーに使用される帯電制御剤としては、正極性、負極性とも公知のものが使用できる。すなわち、正極性のものとしては、脂肪酸金属誘導体、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー4ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフロボレート等の4級アンモニウム塩、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ジシクロヘキシル錫オキサイドが挙げられる。負極性のものとしては、有機金属錯体、キレート化合物が有効で、アルミニウムアセチルアセトナート、3,5-ジターシャリブチルサルチル酸クロム等が挙げられる。

【0021】本発明のトナーに使用される定着オフセット防止用助剤としては、ポリオレフィンワックス、天然ワックス、シリコン系化合物などの公知のものが使用できる。

【0022】本発明のトナーに使用される流動化剤としては、疎水性シリカ微粉末、アルミナ微粒子などの公知のものが使用できる。また、流動化剤をトナーに付着させる方法としては、攪拌羽根を有する高速攪拌機など一般的に使用されている方法が好適である。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、実施例及び比較例に基づき本発明を説明する。

【0024】<実施例1~3>

【0026】

## トナーの製造

ポリエステル樹脂②	69.0重量%
Mn: 4,400、Mw: 149,000	
分子量分布は図1参照	
酸成分: トリメリット酸、テレフタル酸、イソフタル酸	
アルコール成分: エチレングリコール、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物	
ポリプロピレンワックス	2.0重量%
(三洋化成工業社製 商品名: ハイマーTP-32)	
上記着色剤マスターバッチA粗粉碎品	27.0重量%
帯電制御剤	2.0重量%
(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンE-89)	

【0027】上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、加圧ニーダーで120℃で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級し、分級品に疎水性シリカ（キャボット社製 商品名: TS-530）1.0重量%をヘンシェルミキサーで混合して実施例1のマゼンタトナーを得た。上記マスターバッチ製造からの工程を繰り返して実施例2及び3

のマゼンタトナーを得た。なお、図1から明らかのように、着色剤マスターバッチ用のポリエステル樹脂①は、主樹脂のポリエステル樹脂②の3官能以上の架橋成分を除いたモノマー組成からなるものであって、分子量100,000未満に分子量分布を有するものである。

【0028】＜比較例1～3＞

ポリエステル樹脂③	70.0重量%
Mn: 3,700、Mw: 127,000	
分子量分布は図1参照	
酸成分: トリメリット酸、テレフタル酸、イソフタル酸	
アルコール成分: エチレングリコール、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物	
マゼンタ着色剤	30.0重量%
(ヘキスト社製 商品名: Toner Magenta E02)	

【0029】上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、顔料の分散状態が実施例1～3と同等となるよう、加圧ニーダーで40分間溶融混練した後、ハンマクラッシャーで粉碎して着色剤マスターバッチBの粗粉碎品を得た。なお、着色剤の分散度合いは混練物

をデュボン社製 商品名: ウルトラミクロトームMT600にて厚さ500nmにスライス後、光学顕微鏡にて確認した。

【0030】

ポリエステル樹脂③	69.0重量%
ポリプロピレンワックス	2.0重量%
(三洋化成工業社製 商品名: ハイマーTP-32)	
上記着色剤マスターバッチB粗粉碎品	27.0重量%
帯電制御剤	2.0重量%
(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンE-89)	

【0031】上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、加圧ニーダーで12℃で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級し、分級品に疎水性シリカ（キャボット社製 商品名: TS-530）1.0重量%をヘンシェルミキサーで混合して比較例1のマゼンタトナーを得た。上記マスターバッチ製造からの工程を繰り返して比較例2及び3のマゼンタトナーを得た。なお、上記比較例では、着色剤マスターバッチ用のポリエステル樹脂と主樹脂のポリエ

テル樹脂は同じものを使用し、着色剤マスターバッチ用のポリエステル樹脂にも、分子量100,000以上の高分子量成分を有するものである。

【0032】実施例1～3、比較例1～3のトナーについて分子量分布を測定したところ、図2、図3のようになった。また、各トナーについて定着オフセット性の試験を実施した結果は表1のとおりである。

【0033】

【表1】

	分子量分布			*)非オフセット幅
	Mn	Mw	SL/SH	
実施例 1	3,300	127,000	5.6	130~210℃
実施例 2	3,300	132,000	5.4	130~210℃
実施例 3	3,400	120,000	5.7	130~210℃
比較例 1	3,600	121,000	4.9	130~205℃
比較例 2	3,500	97,000	5.1	130~170℃
比較例 3	3,600	101,000	5.0	130~190℃

\*) 定着条件

上ロール : テフロンコートハードロール 40φ

下ロール : シリコンゴムロール 40φ

ニップ幅 : 5mm

定着スピード : 160mm/sec.

ロールへのオイル塗布なし

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のトナーはマスターバッチ作成時の混練シェア増大による生産性の悪化がなく、特に定着非オフセット性について良好な生産再現性が得られることが確認された。

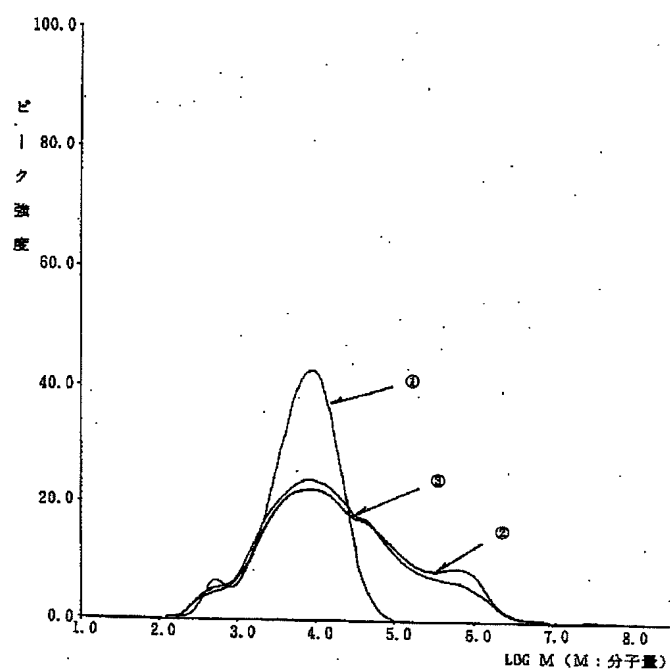
【図面の簡単な説明】

【図1】ポリエステル樹脂①と②及び③の分子量分布を示すグラフ。

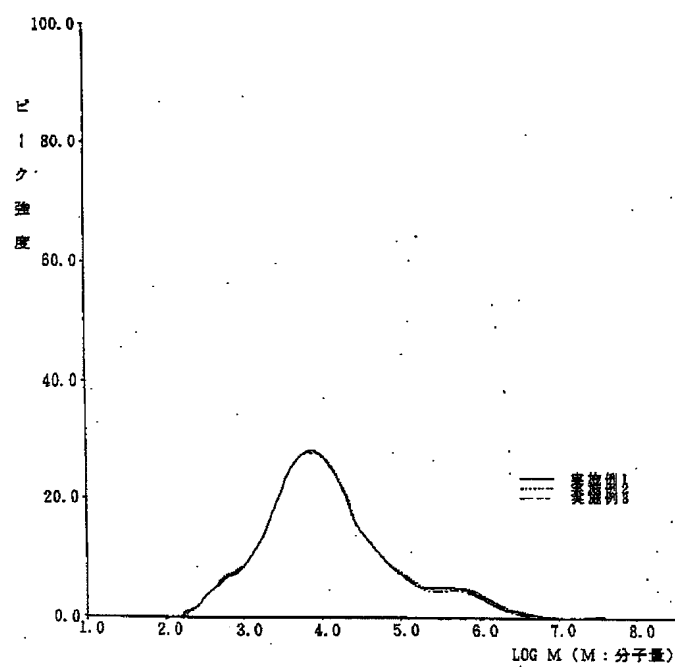
【図2】実施例1~3のトナーの分子量分布を示すグラフ。

【図3】比較例1~3のトナーの分子量分布を示すグラフ。

【図1】



【図2】





【図3】

